

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshinori HAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: PROCESS FOR PREPARING AQUEOUS DISPERSION OF PIGMENT-CONTAINING POLYMER PARTICLES



#2
JD
4-1002

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-216556	July 17, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-216556

出 願 人

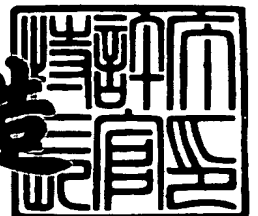
Applicant(s):

花王株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3042869

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-1234

【提出日】 平成12年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 濱 良典

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 鹿野 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 植山 典男

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 梅原 正裕

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第374928号

【出願日】 平成11年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

特 2 0 0 0 - 2 1 6 5 5 6

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909457

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 工程（A）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を含有する混合物（I）から有機溶媒を除去した後、
工程（B）：工程（A）で得られた脱溶媒物を分散処理する
工程を有し、混合物（I）又は脱溶媒物に顔料を添加することを含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【請求項 2】 工程（C）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合し、
工程（D）：工程（C）で得られた混合物(II)から有機溶媒を除去し、
工程（E）：工程（D）で得られた脱溶媒物と顔料を混合し、
工程（F）：工程（E）で得られた混合物(III) を分散処理すること
を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【請求項 3】 工程（G）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、顔料、及び必要により中和剤を混合し、
工程（H）：工程（G）で得られた混合物(IV)から有機溶媒を除去し、
工程（I）：工程（H）で得られた脱溶媒物を分散処理すること
を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【請求項 4】 工程（C）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合し、
工程（K）：工程（C）で得られた混合物(II)と顔料を混合し、
工程（L）：工程（K）で得られた混合物(VI)から有機溶媒を除去し、
工程（M）：工程（L）で得られた脱溶媒物を分散処理すること
を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【請求項 5】 工程（N）：ポリマーの有機溶媒溶液と顔料を混合し、
工程（O）：工程（N）で得られた混合物(VII)、水、及び必要により中和剤を混合し、
工程（P）：工程（O）で得られた混合物(VIII)から有機溶媒を除去し、

工程（Ｑ）：工程（Ｐ）で得られた脱溶媒物を分散処理することを含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 いずれか記載の製法で得られた顔料含有ポリマー粒子水分散体。

【請求項 7】 請求項 6 記載の顔料含有ポリマー粒子水分散体を含有してなる水系インク。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法に関する。更に詳しくは、水系インク、特にインクジェット記録用水系インクに好適に使用しうる顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法に関する。さらに得られた顔料含有ポリマー粒子水分散体に関し、さらにその水分散体を含有してなる水系インクに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

溶剤系インクは有機溶媒による地球環境問題に対応する必要があるため、水系のインクが要望されている。水系の水溶性染料インクには耐水性や耐光性に劣るという欠点がある。一方、インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて文字や画像を得る記録方式である。この方式によれば、使用する装置が低騒音で操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用することができるという利点があるため、近年広く用いられている。

【 0 0 0 3 】

インクジェットプリンタに使用されるインクには、ノズルにインクが目詰まりするのを防止するために、水溶性染料及び多価アルコールが用いられている。しかし、このインクには、耐水性や耐光性に劣り、特に熱ジェット方式のインクに使用した場合には、ヒーター面の熱により染料が酸化され、インクがヒーター面に焦げ付きやすく、吐出性が低下するという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

この欠点を解消するために、水系の顔料インクが提案されている。水系の顔料インクには、界面活性剤や水溶性ポリマーにより顔料を水中へ分散させた顔料分散型インクが提案されている。しかしながら、顔料分散型インクには、耐水性及び耐光性が不十分であるという欠点がある。

【 0 0 0 5 】

そこで、耐水性及び耐光性に優れたインクとして、水不溶性ポリマーで顔料を内包化し、これを水中に分散させた顔料内包型インクが提案されている。

【 0 0 0 6 】

顔料内包型インクを製造する際には、例えば、特開平 8 - 1 8 3 9 2 0 号公報及び特開平 8 - 2 1 8 0 1 3 号公報に記載されているように、有機溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒中で顔料の微粒化（分散処理）を行うのが一般的であり、このインクを製造する際には、分散装置として、ロールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー等が用いられている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、この装置部材、特にパッキン類には、使用される有機溶媒に耐える材質を有機溶媒の種類に応じて選択しなければならず、また一般に有機溶媒中でのパッキン類の耐久性は水と比べて劣るという欠点がある。

【 0 0 0 8 】

また、分散装置を分解洗浄する際には、有機溶媒の揮発防止対策や、洗浄廃液中の有機溶媒の回収等の措置を講じる必要がある。さらに、有機溶媒が皮膚に接触したり、揮発して口から吸い込むと、人体（例えば、皮膚、喉等）に悪影響を及ぼすおそれがあるという作業環境面で欠点がある。

【 0 0 0 9 】

また、ロールミルを使用した場合には、ロール表面から有機溶媒が揮発するため、処理物が乾燥したり、作業環境が汚染されるという欠点がある。ビーズミルや高圧ホモジナイザーを使用した場合には、処理液中の有機溶媒の揮発を防止するために、供給タンクや製品タンク等を含め装置全体を密閉にしたり、電動機等に防爆措置を講じなければならないという欠点がある。

【 0 0 1 0 】

以上のように、分散処理液中に有機溶媒が含まれている場合には、小スケールの実験設備から大スケールの工業生産用設備まで、有機溶媒の取り扱いに対する設備や措置が必要であることから、有機溶媒が不要である水系分散体の開発が望まれている。

【0011】

そこで、固体ポリマーを水中へ分散させた後、顔料を加えて更に分散処理する方法が提案されている（特開平8-231906号公報）。しかし、この方法には、固体ポリマーが適切な組成でないと水中に分散せず、分散させるために、加熱したり、さらに強力な分散機による分散処理が必要とするので、工業的生産性に劣るという欠点がある。

【0012】

このように有機溶媒を一切使用しない方法は理想的であるが、その実現が困難である。したがって、水不溶性ポリマーを水中で分散させるため、また顔料と効果的に接触させるために、ポリマーは有機溶媒溶液として使用する必要がある。その有機溶媒は最終的には除去する必要があるが、前記のごとく、分散処理の際に有機溶媒が含まれていると、その設備対応が困難なので、設備対応が比較的容易な、分散工程より前の工程で設備対応して、脱有機溶媒を行い、分散工程では、有機溶媒を使用しないことにより、対策が容易となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、分散工程では有機溶媒を使用せず、作業効率がよく、印字物にヨレ等を与えず、耐水性に優れた顔料含有ポリマーの粒子水分散体の製法、該製法で得られた顔料含有ポリマー粒子水分散体及び該水分散体を含有してなる水系インクを提供することを課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) 工程(A)：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を含有する混合物(I)から有機溶媒を除去した後、

工程（B）：工程（A）で得られた脱溶媒物を分散処理すること

工程を有し、混合物（I）又は脱溶媒物に顔料を添加することを含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法（以下、製法Aという）、

（2）工程（C）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合し、

工程（D）：工程（C）で得られた混合物(II)から有機溶媒を除去し、

工程（E）：工程（D）で得られた脱溶媒物と顔料を混合し、

工程（F）：工程（E）で得られた混合物(III)を分散処理すること

を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法（以下、製法Bという）、

（3）工程（G）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、顔料、及び必要により中和剤を混合し、

工程（H）：工程（G）で得られた混合物(IV)から有機溶媒を除去し、

工程（I）：工程（H）で得られた脱溶媒物を分散処理すること

を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法（以下、製法Cという）、

（4）工程（C）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合し、

工程（K）：工程（C）で得られた混合物(II)と顔料を混合し、

工程（L）：工程（K）で得られた混合物(VI)から有機溶媒を除去し、

工程（M）：工程（L）で得られた脱溶媒物を分散処理すること

を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法（以下、製法Dという）、

（5）工程（N）：ポリマーの有機溶媒溶液と顔料を混合し、

工程（O）：工程（N）で得られた混合物(VII)、水、及び必要により中和剤を混合し、

工程（P）：工程（O）で得られた混合物(VIII)から有機溶媒を除去し、

工程（Q）：工程（P）で得られた脱溶媒物を分散処理すること

を含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法（以下、製法Eという）、

（6）前記（1）～（5）いずれか記載の製法で得られた顔料含有ポリマー粒子水分散体、並びに

（7）前記（6）記載の顔料含有ポリマー粒子水分散体を含有してなる水系イン

ク

に関する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

ポリマーの有機溶媒溶液に用いられるポリマーとしては、顔料を含有することができる水不溶性ポリマーを使用することができる。ポリマーの例としては、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらのポリマーの中では、ビニル系ポリマーが好ましい。ビニル系ポリマーとしては、スチレン、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルからなる群より選ばれた1種以上のモノマーの重合体が挙げられる。ポリマーの重量平均分子量は、3000～50000であることが、印刷後のインクの耐久性を高め、インクジェット記録用水系インクで、インクがプリンタヘッドに焦げ付くことを防止する観点から好ましい。

【 0 0 1 6 】

なお、ポリマーは、塩生成基を有することが好ましい。この場合、該塩生成基を有するポリマーを中和するための中和剤を必要により用いることができる。

【 0 0 1 7 】

中和剤として、塩生成基の種類に応じて酸又は塩基を使用することができる。酸としては、塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の有機酸が挙げられる。塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中和剤の量は、特に限定がなく、通常、得られる水分散液の液性が中性、例えば、pHが4.5～9となるように調整することが好ましい。

【 0 0 1 8 】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒が好ましく、親水性有機溶媒が更に好ましい。

【 0 0 1 9 】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。脂肪族炭化水素系溶媒としては、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒としては、塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等が挙げられる。これらの中では、アセトン及びメチルエチルケトンが好ましい。

【0020】

ポリマーの有機溶媒溶液におけるポリマー濃度は、特に限定がないが、通常、1～60重量%程度であることが好ましい。

【0021】

水の量は、連続相を水相にする観点から、ポリマーの有機溶媒溶液に用いられている有機溶媒100重量部に対して、100～1000重量部、好ましくは200～500重量部であることが望ましい。

【0022】

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要により、それらに体質顔料を併用することもできる。

【0023】

無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクでは、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【0024】

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

顔料の量は、印字濃度及びポリマー粒子中に含有させやすさの観点から、ポリマーの樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して 5 0 ～ 7 0 0 重量部、好ましくは 8 0 ～ 4 0 0 重量部、より好ましくは 8 0 ～ 2 0 0 重量部であることが望ましい。

【 0 0 2 7 】

次に、各製法について説明する。

〔製法 A〕

製法 A においては、まず、工程（A）で、ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を含有する混合物（I）から有機溶媒を除去する。

【 0 0 2 8 】

混合物（I）は、ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により使用される中和剤をアンカー翼やタービン翼等の通常の混合攪拌装置を用いて混合することにより、得ることができる。

【 0 0 2 9 】

混合物（I）から有機溶媒を除去する方法には特に限定がない。有機溶媒の除去方法としては、減圧蒸留法、特に薄膜式減圧蒸留法が好ましい。なお、有機溶媒の除去量は、特に限定がなく、通常、有機溶媒全量が除去されることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

次に、工程（B）において、工程（A）で得られた脱溶媒物を分散処理する。分散処理する際には、ボールミル、ロールミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、高速攪拌型分散機等を用いることができる。これらの中では、無機不純物の混入が少ない高圧ホモジナイザーが好ましい。

【 0 0 3 1 】

高圧ホモジナイザーとしては、処理液の流路が固定されたチャンバーを有するもの、処理液の流路の幅を調整しうる均質バルブを有するもの等が挙げられる。

処理液の流路が固定されたチャンバーを有する高圧ホモジナイザーとしては、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製、商品名）、ナノマイザー（ナノマイザー社製、商品名）、アルティマイザー（スギノマシン社製、商品名）等が挙げられる。均質バルブを有する高圧ホモジナイザーとしては、高圧ホモジナイザー（ラニー社製、商品名）、高圧ホモジナイザー（三丸機械工業（株）製、商品名）、高圧ホモゲナイザー（イズミフードマシナリ社製、商品名）等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

高圧ホモジナイザーで分散する際の圧力は、所望の粒径を有するポリマー粒子を短時間で容易に得ることができることから、50 MPa 以上が好ましく、80 MPa 以上がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

なお、製法 A においては、顔料を混合物（I）又は脱溶媒物に添加し混合する。その混合は、ディスパー等の高速回転型攪拌装置を用いて行なうことができる。

【 0 0 3 4 】

かくして製法 A により、顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られる。

【 0 0 3 5 】

〔製法 B〕

製法 B においては、まず、工程（C）でポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合する。その混合方法には、特に限定がなく、アンカー翼やタービン翼等の通常の混合攪拌装置やディスパー等の高速回転型攪拌装置を用いて行なうことができる。

【 0 0 3 6 】

次に、工程（D）では、工程（C）で得られた混合物（II）から有機溶媒を除去する。

【 0 0 3 7 】

混合物（II）から有機溶媒を除去する方法には特に限定がないが、通常、その除去方法としては、減圧蒸留法、特に薄膜式減圧蒸留法が好ましい。

【 0 0 3 8 】

工程（E）では、工程（D）で得られた脱溶媒物と顔料とを混合する。

【 0 0 3 9 】

脱溶媒物と顔料との混合は、ディスパー等の高速回転型攪拌装置を用いて行なうことができる。

【 0 0 4 0 】

次に、工程（F）では、工程（E）で得られた混合物(III)を分散処理する。

【 0 0 4 1 】

この分散処理は、製法Aの工程（B）と同様に行うことができる。

【 0 0 4 2 】

かくして製法Bにより、顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られる。

【 0 0 4 3 】

〔製法C〕

製法Cにおいては、まず、工程（G）でポリマーの有機溶媒溶液、水、顔料及び必要により中和剤を混合する。これにより、混合物(IV)を得られる。この工程（G）は、製法Bにおける工程（E）と同様にして行うことができる。

【 0 0 4 4 】

次に、工程（G）で得られた混合物(IV)は、工程（H）に供される。

【 0 0 4 5 】

工程（H）においては、混合物(IV)から有機溶媒を除去する。この工程（H）は、製法Bにおける工程（D）と同様にして行うことができる。

【 0 0 4 6 】

工程（H）で得られた脱溶媒物は、次に、工程（I）に供される。

【 0 0 4 7 】

工程（I）においては、工程（H）で得られた脱溶媒物を分散処理する。分散処理は、製法Aの工程（B）と同様にして行うことができる。

【 0 0 4 8 】

かくして、製法Cにより、顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られる。

【 0 0 4 9 】

〔製法D〕

製法Dにおいては、まず、工程（C）として、ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を混合する。かかる混合は、製法Bの工程（C）と同様に行なうことができる。

【0050】

次に、工程（K）において、工程（C）で得られた混合物(II)と顔料を混合する。この混合により、混合物(VI)が得られる。なお、混合物(II)と顔料との混合は、製法Bの工程（E）と同様にして行なうことができる。

【0051】

工程（K）で得られた混合物(VI)から、工程（L）において、有機溶媒を除去する。この有機溶媒の除去は、製法Bの工程（D）と同様にして行なうことができる。

【0052】

次に、工程（M）において、工程（L）で得られた脱溶媒物を分散処理する。この分散処理は、製法Aの工程（B）と同様にして行なうことができる。

【0053】

かくして、製法Dにより、顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られる。

【0054】

〔製法E〕

製法Eにおいては、まず、工程（N）で、ポリマーの有機溶媒溶液と顔料を混合する。これにより、混合物(VII) が得られる。ポリマーの有機溶媒溶液と顔料との混合は、製法Bにおける工程（C）と同様にして行なうことができる。

【0055】

次に、工程（O）において、工程（N）で得られた混合物（VII）、水、及び必要により使用される中和剤を混合する。かかる混合は、製法Bにおける工程（E）と同様にして行うことができる。

【0056】

次に、工程（P）においては、工程（O）で得られた混合物(VII) から有機溶媒を除去する。これにより、脱溶媒物を得られる。この有機溶媒の除去は、製法

Bの工程(D)と同様にして行うことができる。

【0057】

工程(P)で得られた脱溶媒物は、次に、工程(Q)に供される。工程(Q)においては、脱溶媒物の分散処理が行われる。脱溶媒物の分散処理は、製法Aの工程(B)での分散処理と同様に行うことができる。

【0058】

かくして、製法Eにより、顔料含有ポリマー粒子水分散体が得られる。

【0059】

顔料含有ポリマー粒子水分散体に含まれているポリマー粒子の平均粒径は、水系インクのにじみの発生防止及び分散安定性の観点から、 $0.01 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、必要に応じて、遠心分離、フィルター濾過等により、顔料含有ポリマー粒子水分散体から粗大粒子を除去してもよい。そのまま水系インクとして用いることもできるので、本発明の顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法は、顔料含有ポリマー粒子水分散体を含有してなる水系インクの製法でもある。

【0060】

本発明の顔料含有ポリマー粒子水分散体を水系インクに用いる場合、水系インクにおける顔料含有ポリマー粒子水分散体の含有量は、通常、印字濃度及びインクジェット記録用水系インクにおける吐出安定性の観点から、水系インクにおける顔料含有ポリマー粒子の含有量が $1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $2 \sim 15$ 重量%となるように調整することが望ましい。

【0061】

本発明の顔料含有ポリマー粒子水分散体を用いて水系インクを調製する場合には、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を添加することができる。

【0062】

【実施例】

以下、製造例、各実施例及び各比較例において、「部」とあるのは、いずれも「重量部」を示す。

【0063】

製造例

反応容器に、メチルエチルケトン20部、並びにスチレン7.5部、n-ドデシルメタクリレート3部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート〔新中村化学(株)製、商品名: NKエステルM40G〕20部、スチレンマクロマー〔東亜合成(株)製、商品名: AS-6 (スチレン単独重合マクロマー、数平均分子量: 6000、重合性官能基: メタクリロイルオキシ基)〕5部及びメルカプトエタノール0.2部からなる初期仕込みモノマーを仕込み、窒素ガス置換を十分に行なった。

【0064】

一方、滴下ロートに、スチレン7.5部、n-ドデシルメタクリレート5部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15部、メトキシポリエチレングリコール(4)メタクリレート20部、スチレンマクロマー〔東亜合成(株)製、商品名: AS-6 (スチレン単独重合マクロマー、数平均分子量: 6000、重合性官能基: メタクリロイルオキシ基)〕5部及びメルカプトエタノール1.8部、メチルエチルケトン60部及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)1.2部からなる滴下モノマーを入れ、十分に窒素置換を行なった。

【0065】

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から2時間経過後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.3部をメチルエチルケトン(以下、MEKという)5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、共重合体溶液を得た。

【0066】

得られた共重合体のMEK溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより重量平均分子量を測定した。その結果、重量平均分子量は、15000であった。

得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて共重合体 A を得た。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 (製法 B)

製造例で得られた共重合体 A 5 部を M E K 5 部に溶かし、さらにイオン交換水 2 0 部及び 3 0 % グルコン酸水溶液 5 . 2 部を添加し、アンカー翼で 3 0 分間混合し、乳白色の混合物 (II) を得た。得られた混合物 (II) に、さらにイオン交換水 1 5 部を加え、攪拌した後、減圧下 6 0 ° C で有機溶媒と一部の水を除去することにより、固形分濃度が 2 0 重量 % の有機溶媒除去物 B を得た。

【 0 0 6 8 】

この有機溶媒除去物 B 3 3 重量部にカーボンブラック (キャボット製、商品名 : Monarch880) 5 部を加え、ディスパーサーで 1 時間混合し、混合物 (III) を得た。

【 0 0 6 9 】

次に、得られた混合物 (III) をマイクロフルイダイザー (マイクロフルイディクス社製、商品名) で、1 2 0 M P a の圧力で 5 パス分散処理した。この際、原料供給容器及び処理品受容器は開放系を使用し、パッキンは耐溶媒性ではないものを用い、非防爆型の電動機を用いた (他の実施例及び比較例において、同様)。その結果、有機溶媒の揮発がなく、作業性は良好であった。

【 0 0 7 0 】

得られた分散体を、平均孔径 5 μ m のフィルター (アセチルセルローズ膜、外径 : 2 . 5 c m 、富士写真フイルム (株) 製) を取り付けた容量 5 0 m L の針なしシリンジ (テルモ (株) 製) で濾過し、粗大粒子を除去した。さらにイオン交換水を加え、固形分濃度が 2 0 重量 % の顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【 0 0 7 1 】

実施例 2 (製法 C)

製造例で得られた共重合体 A 5 部を M E K 5 部に溶かし、さらにカーボンブラック (キャボット製、商品名 : Monarch880) 5 部、イオン交換水 2 0 部及び 3 0 % グルコン酸水溶液 5 . 2 部を添加し、ディスパーで 1 時間混合し、混合物 (IV)

を得た。得られた混合物(IV)に、さらにイオン交換水 1 5 部を加え、攪拌した後、減圧下 6 0℃で有機溶媒と一部の水を除去することにより、固形分濃度が 3 0 重量%の有機溶媒除去物Cを得た。

【 0 0 7 2 】

この有機溶媒除去物Cをマイクロフルイダイザー（マイクロフルイディクス社製、商品名）で、1 2 0 M P a の圧力で5パス分散処理した。

【 0 0 7 3 】

得られた分散体を実施例 1 と同様にして処理して顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【 0 0 7 4 】

実施例 3 （製法 D）

実施例 1 と同様にして得られた混合物(II)にカーボンブラック（キャボット製、商品名：Monarch880）5 部を加え、攪拌した後、減圧下 6 0℃で有機溶媒と一部の水を除去することにより、固形分濃度が 3 0 重量%の有機溶媒除去物Dを得た。

【 0 0 7 5 】

この有機溶媒除去物Dをマイクロフルイダイザー（マイクロフルイディクス社製、商品名）で、1 2 0 M P a の圧力で5パス分散処理した。

【 0 0 7 6 】

得られた分散体を実施例 1 と同様にして処理して顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【 0 0 7 7 】

実施例 4 （製法 E）

製造例で得られた共重合体 A 5 部を M E K 1 5 部に溶かし、さらにカーボンブラック（キャボット製、商品名：Monarch880）5 部を添加し、ディスパーで 3 0 分間混合し、混合物(VII)を得た。得られた混合物(VII)に、イオン交換水 2 0 部及び 3 0 % グルコン酸水溶液 5 . 2 部を添加し、ディスパーでさらに 3 0 分間混合し、混合物(VIII)を得た。

【 0 0 7 8 】

次に、得られた混合物(VIII) 50部に、さらにイオン交換水 50部を加え、攪拌した後、減圧下 60℃で有機溶媒と一部の水を除去することにより、固形分濃度が 20重量%の有機溶媒除去物を得た。

【0079】

この有機溶媒除去物をマイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製、商品名）で、120MPaの圧力で5パス分散処理した。この際、実施例1と同様に作業性は良好であった。

【0080】

得られた分散体を実施例1と同様にして処理して顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0081】

比較例 1

実施例2と同様にして得られた混合物(IV)を、脱溶媒せずに、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製、商品名）で、120MPaの圧力で5パス分散処理した。分散処理中に、マイクロフルイダイザーの原料供給容器及び処理品受容器からMEKが揮発したため、防有機溶媒マスクを着用した。さらに、プランジャーのパッキンが劣化したため、交換が必要であり、作業性が不良であった。

【0082】

得られた分散体 40部に、イオン交換水 20部を加え、攪拌した後、減圧下で、60℃で有機溶媒を除去した。さらに、実施例1と同様の手法により、粗大粒子を除去し、固形分濃度が 20重量%の顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0083】

得られた分散体を実施例1と同様にして処理して顔料含有ポリマー粒子水分散体を得た。

【0084】

比較例 2

イオン交換水 20部中に、製造例で得られた共重合体 A 5部及び 50%グルコン酸水溶液 5.2部を添加し、ディスパーで 30分間混合したが、共重合体 Aは

水に分散しなかった。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 で得られた水分散体 4 0 部、グリセリン 5 部、尿素 1 0 部、アセチレングリコール・ポリエチレンオキサイド付加物（川研ファインケミカル（株）製、商品名：アセチレノール E H） 1 部及びイオン交換水 4 4 部を混合し、得られた混合液を 0 . 5 μ m のフィルター（アセチルセルローズ膜、外径： 2 . 5 c m、富士写真フイルム（株）製）を取り付けた容量 2 5 m L の針なしシリンジ（テルモ（株）製）で濾過し、水系インクを得た。

【 0 0 8 6 】

得られた水系インクについて、下記方法により印字物のヨレ、耐水性、分散安定性及び平均粒径を評価した。分散安定性及び平均粒径は固形分濃度が 2 0 % の水分散体について評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

（ 1 ）印字物のヨレ

市販のヒューレット・パッカード（HEWLETT PACKARD）社製のバブルジェットプリンター（型番：Desk Jet-720C）を用い、罫線を印刷したときのヨレの度合いを目視にて観察し、以下の評価基準で評価した。

【 0 0 8 8 】

〔評価基準〕

◎：ヨレなし

○：殆どヨレなし

△：少しヨレあり

×：ヨレあり

【 0 0 8 9 】

（ 2 ）耐水性

前記プリンターを用い、市販のコピー用紙にベタ印字し、 2 5 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥させた試料の特定の印字箇所の印字濃度を測定後、静水中に垂直に 1 0 秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。 2 5 $^{\circ}$ C で 2 4 時間自然乾燥させた後、浸漬前と同じ箇所の印字濃度を測定し、浸漬前の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残

存率を式：

$$〔残存率〕 = 〔浸漬後の印字濃度〕 / 〔浸漬前の印字濃度〕 \times 100$$

に従って求め、以下の評価基準に基づいて耐水性を評価した。

【0090】

〔評価基準〕

○：残存率95%以上

△：残存率85%以上95%未満

×：残存率85%未満

【0091】

(3) 分散安定性

外形16.5mm、全長160mmのネジ口試験管に20%水分散体20mlを入れ、試験管立てに立てた状態で60℃の恒温槽に1ヵ月静置保存した。試験管内の上層及び下層からサンプルを各1ml採取し、吸光度計〔(株)島津製作所製、商品名：UV-265FW〕にて吸光度を測定し、両者の吸光度比(上層/下層)を求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0092】

〔評価基準〕

◎：残存率97%以上

○：残存率95%以上97%未満

△：残存率85%以上95%未満

×：残存率85%未満

【0093】

(4) 平均粒径

コールターカウンターN4(コールター社)を用い測定した。

【0094】

【表 1】

実施例 番号	インク		顔料含有ポリマー粒子の水分散体		分散時の 作業性
	印字ヨレ	耐水性	分散安定性	平均粒径 (nm)	
1	○	○	○	135	良好
2	○	○	○	130	良好
3	○	○	◎	130	良好
4	○	○	◎	128	良好
比較例 1	○	○	△	130	不良
2	分 散 不 能				

【0095】

表 1 に示された結果から、各実施例では、作業性、分散安定性の良好な顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られ、この顔料含有ポリマー粒子水分散体を用いれば、印字ヨレがなく、耐水性も良好なインクが得られることがわかる。

【0096】

【発明の効果】

本発明によれば、作業性、分散安定性の良好な顔料含有ポリマー粒子水分散体を得られ、この顔料含有ポリマー粒子水分散体を用いれば、印字ヨレがなく、耐水性も良好なインクが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

分散工程では有機溶媒を使用せず、作業効率がよく、印字物にヨレ等を与えず、耐水性に優れた顔料含有ポリマーの粒子水分散体の製法、該製法で得られた顔料含有ポリマー粒子水分散体及び該水分散体を含有してなる水系インクを提供すること。

【解決手段】

工程（A）：ポリマーの有機溶媒溶液、水、及び必要により中和剤を含有する混合物（I）から有機溶媒を除去した後、

工程（B）：工程（A）で得られた脱溶媒物を分散処理する

工程を有し、混合物（I）又は脱溶媒物に顔料を添加することを含む、顔料含有ポリマー粒子水分散体の製法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-216556
受付番号	50000903436
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 12 年 7 月 21 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号
【氏名又は名称】	花王株式会社

【代理人】

【識別番号】	100095832
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町 2 丁目 8 番 1 号 大手前 M2ビル 5 階 細田国際特許事務所
【氏名又は名称】	細田 芳徳

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社